

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-235692

(43)Date of publication of application : 05.09.1995

(51)Int.Cl.

H01L 33/00
C23C 16/44
H01L 21/205
H01L 21/86

(21)Application number : 06-173602

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 30.06.1994

(72)Inventor : SATO JUNICHI

(30)Priority

Priority number : 05349825

Priority date : 30.12.1993

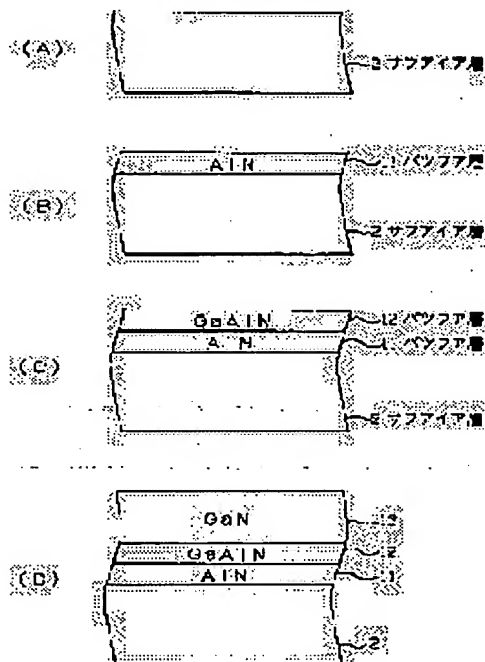
Priority country : JP

(54) COMPOUND SEMICONDUCTOR DEVICE AND FORMING METHOD THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To form a compound semiconductor layer having excellent flatness and crystallinity on a base body without damaging inter-lattice matching to the base body by forming a plurality of layers of buffer layers between the base body and the compound semiconductor layer the composition of which is expressed by $\text{In}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$).

CONSTITUTION: Two buffer layers 11, 12 are formed between a sapphire substrate 2 and a gallium nitride film 13, and lattice constants are changed approximately continuously, thus growing the gallium nitride film 13 having a crystallinity better than the gallium nitride film is formed directly on the sapphire substrate 2. Even when the lattice constants differ in some degree, the difference of the lattice constants is relaxed by an AlN layer forming the buffer layer 11 of a first layer, and the effect is weak. Even when the film thickness of the AlN layer forming the buffer layer 11 of the first layer is to some extent varied, a GaAlN film as the buffer layer 12 of a second layer is formed on the buffer layer 11 of the first layer, and possibility that crystallinity is affected by the fluctuation of film thickness is diminished.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 02.05.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIP I are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Compound semiconductor equipment characterized by having the buffer layer of two or more layers between the above-mentioned base and the above-mentioned compound semiconductor layer in the compound semiconductor equipment which has the compound semiconductor layer as which a general formula is expressed in $\text{In}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$) on a base.

[Claim 2] Compound semiconductor equipment characterized by having the buffer layer of two or more layers between the nitrated cases and the above-mentioned compound semiconductor layers by which the general formula was formed on the above-mentioned base front face in the compound semiconductor equipment which has the compound semiconductor layer expressed with $\text{In}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$) on the base.

[Claim 3] It is compound semiconductor equipment according to claim 1 or 2 characterized by for two or more above-mentioned buffer layers being two-layer, and for the buffer layer by the side of a lower layer becoming in the semi-conductor layer as which a general formula is expressed in AlN , and the buffer layer by the side of the upper layer becoming in the semi-conductor layer as which a general formula is expressed in $\text{Ga}_x\text{aluminum}_{1-x}\text{N}$.

[Claim 4] The above-mentioned base is claim 1 characterized by becoming by silicon on sapphire, and compound semiconductor equipment according to claim 2 or 3.

[Claim 5] The compound semiconductor equipment formation approach characterized by forming the above-mentioned compound semiconductor layer in the formation approach of compound semiconductor equipment of having the compound semiconductor layer as which a general formula is expressed in $\text{In}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$) on a base after forming the buffer layer of two or more layers in the above-mentioned base front face.

[Claim 6] The compound semiconductor equipment formation approach according to claim 5 characterized by nitriding the above-mentioned base front face beforehand, and forming a nitrated case before forming the 1st buffer layer of the above in the above-mentioned base front face.

[Claim 7] The above-mentioned nitrated case is the compound semiconductor equipment formation approach according to claim 6 characterized by being formed by heat-treating the above-mentioned base in the ambient atmosphere containing nitrogen gas.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Table of Contents] This invention is explained in order of the following.

Technical-problem The means for solving a technical problem which technical invention of the Field of the Invention former tends to solve (drawing 2)

Operation example (drawing 1 and drawing 2)

(1) The 1st example (drawing 1 and drawing 2)

(2) The 2nd example [4th] of the 3rd example (4) of an example (3) (drawing 3)

(5) Other example effects of the invention [0002]

[Industrial Application] This invention is applied to the compound semiconductor equipment which has a gallium nitrogen system compound semiconductor layer on silicon on sapphire, and its formation approach, concerning compound semiconductor equipment and its formation approach, and is suitable.

[0003]

[Description of the Prior Art] Development of the blue luminescence device (for example, blue luminescence device using Gax aluminum $1-x$ N (however, $1 \leq x \leq 0$)) using a gallium nitrogen system semi-conductor is prosperous today. Since the bulk crystal in a large area cannot grow, this kind of III group nitride semi-conductor is organometallic compound vapor growth (many followings MOCVD (metal organic chemical vapor deposition it is called law) are used.) on silicon on sapphire conventionally.

[0004] This approach introduces reactant gas (organometallic compound gas) into the front face of the substrate (for example, silicon on sapphire) laid in the reaction container when stating briefly, and is abbreviation. It is the approach of carrying out epitaxial growth of the crystal of a compound semiconductor on the substrate heated by 900-1000 [°C]. For example, when carrying out epitaxial growth of the crystal of gallium nitrogen on a substrate, it is reactant gas. The trimethylgallium of III group gas and the ammonia gas of V group gas are used.

[0005] By the way, silicon on sapphire and this kind Generally there is a coefficient-of-thermal-expansion difference of 11-23 [the grid mismatching of %] and -2×10^{-6} [deg $^{-1}$] between III group nitride semi-conductors. For this reason, that it is easy to produce a mismatching rearrangement and a thermal strain, when raising the crystallinity of an III group nitride semi-conductor, and an electric optical property, they are a failure and intermediary ****.

[0006] Moreover, silicon on sapphire and these Since the difference in chemical property is between III group nitrides, if epitaxial growth of these compound semiconductors is directly carried out on a substrate, it will be easy to wake up the remarkable Motonari Mitsugi chief. For this reason, the problem that it is difficult to carry out flattening of the front face of a growth phase, and to raise crystallinity is *****. The problem that the luminous efficiency and the component life of a light emitting device which were grown up on silicon on sapphire are bad is ***** these results.

[0007] In order to solve this technical problem, they are JP,2-229476,A and publication number. In 5 No. -41541 official report and reference (Appl.Phys.Lett.48, p.353, (1986)) Growing up point ***** to be the crystal growth of an III group compound semiconductor, and growing up

aluminum nitrogen (it being described as Following AlN) as a buffer layer on silicon on sapphire is indicated. Membrane formation conditions at this time It is under the temperature condition of 400-900 [**], and a buffer layer grows up to be the thickness of 10-50 [nm]. Moreover, using Ga_x aluminum_{1-x} N (it being hereafter described as GaAlN) as a buffer layer as well as JP,4-297023,A is indicated.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the luminescence device therefore formed in these Prior arts does not yet have enough crystallinity, and the further crystalline improvement is desired. For example, ***** is ***** when as it is difficult to form a buffer layer in homogeneity all over a substrate top since thickness is quite thin when using AlN as a buffer layer. Moreover, the melting point of AlN which forms a buffer layer compared with 1100 [**] which is the melting point of gallium nitrogen (it is described as Following GaN) is as high as 1700 [**]. For this reason, it is not enough, the crystallinity of GaN grown up on it is inadequate similarly, and the crystal growth of a buffer layer in order to carry out crystal growth of the GaN, while raising temperature is *****.

[0009] On the other hand, the problem that crystalline good GaN is not obtained if a comparatively thick buffer layer is not formed since the lattice constant of silicon on sapphire and the lattice constant of GaAlN used as a substrate substrate differ from each other somewhat when using GaAlN as a buffer layer is *****. The problem that process time amount becomes long in order to form a buffer layer thickly moreover is *****.

[0010] This invention was made in consideration of the above point, and tends to propose the compound semiconductor equipment which can raise much more the surface smoothness of a compound semiconductor and the crystallinity which are formed on a buffer layer as compared with the former, and this formation approach.

[0011]

[Means for Solving the Problem] In order to solve this technical problem, it is made to have the buffer layer (11) of two or more layers, and (12) between a base (2) and a compound semiconductor layer (13) in this invention in the compound semiconductor equipment which has the compound semiconductor layer (13) as which a general formula is expressed in In_{1-x-y} Ga_x Al_y N (0 ≤ x ≤ 1, 0 ≤ x+y ≤ 1) on a base (2).

[0012] Moreover, it sets to the compound semiconductor equipment which has the compound semiconductor layer (13) as which a general formula is expressed in In_{1-x-y} Ga_x Al_y N (0 ≤ x ≤ 1, 0 ≤ x+y ≤ 1) on a base (2) in this invention. It is made to have the buffer layer (11) of two or more layers, and (12) between the nitrated cases (15) and compound semiconductor layers (13) which were formed in the base front face.

[0013] In the formation approach of compound semiconductor equipment of having the compound semiconductor layer (13) as which a general formula is expressed in In_{1-x-y} Ga_x Al_y N (0 ≤ x ≤ 1, 0 ≤ x+y ≤ 1) on a base (2), after forming the buffer layer (11) of two or more layers, and (12) in a base front face, a compound semiconductor layer (13) is formed.

[0014]

[Function] A compound semiconductor layer (13) can be formed by preparing the buffer layer (11) of two or more layers, and (12) between the compound semiconductor layers (13) as which a base (2) and a general formula are expressed in In_{1-x-y} Ga_x Al_y N (0 ≤ x ≤ 1, 0 ≤ x+y ≤ 1), without spoiling the adjustment between grids over a base (2). The compound semiconductor layer (13) which was excellent in surface smoothness and crystallinity by this can be formed on a base (12).

[0015] Moreover, after forming a nitrated case (15) in a base front face, by having formed the buffer layer (11) of the 1st layer, the surface smoothness of the buffer layer (11) of the 1st layer and crystallinity can be raised much more. Surface smoothness and crystallinity can improve also about the buffer layer of a two-layer eye by this, and surface smoothness and crystallinity can be raised much more also about the compound semiconductor layer (13) as which the general formula formed in the maximum upper layer is expressed in In_{1-x-y} Ga_x Al_y N (0 ≤ x ≤ 1, 0 ≤ x+y ≤ 1).

[0016]

[Example] About a drawing, one example of this invention is explained in full detail below.

[0017] (1) In the 1st example drawing 1, 1 shows the reactor used for membrane formation of a compound semiconductor as a whole. Therefore, a reactor 1 grows up a compound semiconductor into the following procedure on silicon on sapphire 2. The silicon on sapphire 2 fully washed first is laid on the susceptor 4 in which it was prepared in the reaction chamber 3. [0018] Then, the inside of a reaction chamber 3 is exhausted enough, and it is hydrogen gas H₂ about the interior. It permutes. Drawing at the time of this process is drawing 2 (A). Then, a substrate 2 is heated on condition that the following, and the oxide film currently formed in the substrate front face is removed. This is performed under ordinary pressure and the condition of 1050[**] by 10[part] Pouring hydrogen gas at a rate of] by 1[litre/.

[0019] At this time, hydrogen gas is introduced from gas nozzles 6 and 7. The gas nozzle 6 is arranged so that the whole front face of silicon on sapphire 2 may be covered, and it is used for introducing gas all over a substrate. Moreover, it is used for a gas nozzle 7 introducing gas into the front face of silicon on sapphire 2 from the substrate side. A heater 5 is used in case silicon on sapphire 2 is incidentally heated.

[0020] A vacuum pump 8 is used for exhaust air of a reaction chamber 3. However, while passing gas, a vacuum pump 8 is suspended, and reactant gas is exhausted from the branched exhaust pipe 9. Moreover, while passing gas, therefore, a motor 10 is made to rotate a susceptor 4. Incidentally it is an engine speed. It is referred to as 5-10 [a part for radian/]. These are the same also at the time of other processes.

[0021] After the removal process of this oxide film is completed, installation of gas is suspended and it is substrate temperature. It lowers to 500 [**]. Then, hydrogen gas and nitrogen gas are supplied by the flow rate of 10 [a part for litre/] from a gas nozzle 6, respectively, and it is each about ammonia gas and hydrogen gas from a gas nozzle 7. 4 [a part for litre/] It reaches. It supplies by the flow rate of 1 [a part for litre/]. At this time, it is substrate temperature. It maintains to 500 [**].

[0022] Next, as shown in drawing 2 (B), the aluminum nitrogen (AlN) film used as the buffer layer 11 of the 1st layer is formed on condition that the following on silicon on sapphire 2. The flow and pressure requirement and temperature conditions at this time are set as ordinary pressure and 500 [**], respectively. Moreover, the hydrogen gas and ammonia gas which are carrier gas are each. It flows by 1 [a part for litre/]. Trimethylaluminum gas which is source gas on the other hand (henceforth TMA gas) It flows by 3.0×10^{-7} [a part for mol/]. The reaction time which this processing takes is between abbreviation 1[part].

[0023] Since the lattice constant of the buffer layer 11 formed on silicon on sapphire 2 here is almost equal to the lattice constant of silicon on sapphire 2 used as a substrate, the crystalline good buffer layer 11 will be formed on silicon on sapphire 2.

[0024] Thus, if the buffer layer 11 of the 1st layer is formed, next, the gallium aluminum nitrogen (GaAlN) film which serves as the buffer layer 12 of a two-layer eye as shown in drawing 2 (C) will be formed on condition that the following.

[0025] It is the flow and pressure requirement at this time and temperature condition mist beam ordinary pressure, and 500 [**]. Moreover, the hydrogen gas and ammonia gas which are carrier gas also in this case are each. It is flowing at a rate of 1 [a part for litre/]. On the other hand, TMA gas and trimethylgallium gas (henceforth TMGa gas) are used for process gas, and it is each. It flows at a rate of 3.0×10^{-7} [a part for mol/].

[0026] The time amount which this processing incidentally takes is] by about 3 [. If this processing time passes, a reactor 1 suspends only the inflow of TMGa gas, and other gas will pull up the temperature of a susceptor 4 to 1050 [**], passing.

[0027] The lattice constant of the buffer layer 12 of a two-layer eye which grows on the buffer layer 11 of the 1st layer at this time is almost equal to the lattice constant of the buffer layer 11 of the 1st layer used as a substrate. Thereby, the crystalline good buffer layer 12 can be grown up on the buffer layer 12 of the 1st layer.

[0028] Thus, if the laminating of the two-layer buffer layers 11 and 12 is carried out one by one, next, it will move to the formation processing of the gallium nitrogen film (GaN) 13 made into the last purpose. Under the present circumstances, a flow and pressure requirement and

temperature conditions are set as ordinary pressure and 1050 [**], respectively. Moreover, hydrogen gas and ammonia gas are used for carrier gas like the case of front 2 processes, and it is each. It flows by 1 [a part for litre/]. Moreover, TMGa gas as source gas It flows by 5.4×10^{-5} [a part for mol/]. The reaction time in this case is] by about 60 [.

[0029] Hydrogen gas and nitrogen gas are always flowing from the gas nozzle 6 throughout downstream processing of these single strings, and he is trying not to be polluted in the inside of a reaction chamber therefore incidentally at reactant gas in the case of this example.

[0030] Thereby in the front face of the buffer layer 12 of a two-layer eye, it is. The gallium nitrogen film 13 of the thickness of 4 [μm] will be formed. The lattice constant of the gallium nitrogen film 13 formed in a front face here is almost equal to the lattice constant of the buffer layer 12 of a two-layer eye. Therefore, the crystallinity of the gallium nitrogen film 13 formed on it is also good.

[0031] According to the above process, when the two-layer buffer layers 11 and 12 are formed between silicon on sapphire 4 and the gallium nitrogen film and it was made for a lattice constant to change almost continuously, the crystalline good gallium nitrogen film can be grown up into silicon on sapphire 2 as compared with the case where the gallium nitrogen film is formed soon. Moreover, since a lattice constant is eased in the AlN layer in which **** intermediary **** also forms the buffer layer 11 of the 1st layer somewhat, there is little effect.

[0032] Even if the thickness of the AlN layer which forms the buffer layer 11 of the 1st more layer varies somewhat, since the GaAlN film used as the buffer layer 12 of a two-layer eye is formed on the buffer layer 11 of the 1st layer, a possibility that crystallinity may therefore be influenced by fluctuation of thickness is also reduced. If a luminescence device is therefore formed in the compound semiconductor which has this structure by this, the yield can be raised much more.

[0033] (2) The membrane formation conditions used in the example of the 2nd ***** are the same except for the membrane formation conditions of the 2nd buffer layer 12 among the membrane formation conditions used in the example of the preceding clause. Namely, reaction time Except for being shortened between 1[part], it is the same. Therefore, a flow and pressure requirement and temperature conditions are ordinary pressure and 500 [**]. Moreover, the carrier gas introduced under this condition, i.e., hydrogen gas, and ammonia gas are also each. It flows at a rate of 1 [a part for litre/]. Moreover, the TMA gas and TMGa gas which are process gas are also each. It flows at a rate of 3.0×10^{-7} [a part for mol/].

[0034] Thus, although the thickness of the buffer layer 12 of a two-layer eye becomes thin by shortening reaction time a little, since there is a buffer layer 11 of the 1st layer in the lower layer of the buffer layer 12 of a two-layer eye, it is satisfactory to the membraneous quality of the gallium nitrogen film 13 which grows on a buffer layer 12 practically. Thus, the crystalline good gallium nitrogen film 13 can be formed in a short time.

[0035] (3) The membrane formation conditions used in the example of the 3rd ***** are the same except for the membrane formation conditions of the 2nd buffer layer 12 among the membrane formation conditions used in the example of the preceding clause. Namely, membrane formation temperature Except for raising to 800 [**], it is the same. Therefore, other membrane formation conditions are the same. That is, hydrogen gas and ammonia gas are each as carrier gas. It flows at a rate of 1 [a part for litre/]. Moreover, TMA gas and TMGa gas are each as process gas to coincidence. It flows by 3.0×10^{-7} [a part for mol/]. And reaction time It is between 1[part].

[0036] Thus, since the buffer layer 12 of a two-layer eye is therefore comparatively formed in an elevated temperature, the crystallinity of the buffer layer 11 of the 1st layer improves in between like a formation fault. Thus, crystallinity of improve [the crystallinity of the buffer layer 11 of the 1st layer] will improve also about the buffer layer 12 of a two-layer eye which grows up to be the front face, and it can form the good gallium nitrogen film 13 of membraneous quality on buffer layers 11 and 12.

[0037] According to the above process, therefore, the gallium nitride 13 of practically sufficient membraneous quality can be obtained comparatively in a short time. Moreover, by making a buffer layer two-layer, thickness of a buffer layer can be made thin and the yield of a

luminescence device can be raised much more.

[0038] (4) Although the case where a gallium nitride was formed was stated in the example to the 4th example preceding clause after forming two or more buffer layers 11 and 12 on silicon on sapphire, it is characterized by nitriding a silicon-on-sapphire front face beforehand before formation of a buffer layer in the example explained by this term. It explains using drawing 3 which attaches the same sign and shows this situation to a corresponding point with drawing 2.

[0039] That is, it is H₂ when removal of an oxide film was completed from the front face of silicon on sapphire 2. It replaces with gas and is NH₃. Gas is introduced. At this time, it is NH₃. Gas is . It is introduced about 60 minutes at a rate of 0.5-20 [a part for litter/]. The front face of silicon on sapphire 2 is nitrided by this, and as shown in drawing 3 (A), the single crystal AlN layer 15 is formed in a surface part.

[0040] Thus, deposition of a buffer layer 11 is started at the same time TMA gas is introduced and it begins at the following process, since the front face of silicon on sapphire 2 is nitrided beforehand. The surface smoothness of the buffer layer 11 formed in the 1st layer which this shows to drawing 3 (B) improves much more, and its crystallinity also improves. The membranous quality of the buffer layer 12 (drawing 3 (C)) of the two-layer eye similarly formed in the upper layer is also stabilized. Consequently, the surface smoothness of the gallium nitrogen film (GaN) 13 and the crystallinity which are formed in the maximum upper layer as shown in drawing 3 (D) also improve further.

[0041] According to the above process, the surface smoothness of the gallium nitrogen film 13 and the crystallinity which are formed in the maximum upper layer can be raised much more by nitriding the front face of the silicon on sapphire 2 after oxide-film removal, and having formed the two-layer buffer layers 11 and 12 so that a lattice constant might continue mostly in this condition. Thereby as compared with the former, a more efficient and long lasting semiconductor light emitting device is realizable.

[0042] (5) In other examples, in addition above-mentioned examples, although the case where the gallium nitrogen film 13 was formed on the 1st layer and the buffer layers 11 and 12 of a two-layer eye was described, this invention can be widely applied, when not only this but a general formula grows up the compound semiconductor layer expressed with $\text{In}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$).

[0043] Moreover, it sets in the above-mentioned example and is NH₃. Although the case where the front face of silicon on sapphire 2 was nitrided by heat-treating in the ambient atmosphere of gas was described, this invention can be widely applied, when nitriding the front face of silicon on sapphire 2 therefore to heat-treat silicon on sapphire 2 in the ambient atmosphere not only containing this but nitrogen gas.

[0044] In a further above-mentioned example, although the case where a buffer layer was therefore formed in aluminum nitrogen (AlN) and gallium aluminum nitrogen (GaAlN) sequentially from a lower layer was described, other film may be used as a buffer layer. At this time, the lattice constant of a buffer layer should just use the middle thing of silicon on sapphire 2 and the gallium nitrogen film 13.

[0045] In a further above-mentioned example, although the case where a buffer layer was made two-layer was described, this invention may be divided and formed not only in this but in three layers or more. in this case, what is necessary is just to make it the lattice constant of the buffer layer by which a laminating is carried out to order in the direction of surface change from the side near silicon on sapphire 2 at a rate of about 1 μm

[0046] In a further above-mentioned example, although the case where a buffer layer was formed on silicon on sapphire 2 was described, this invention may be formed on the substrate of not only this but other quality of the materials. What is necessary is just to adjust this invention to suitable conditions in a further above-mentioned example, not only according to this but according to thickness etc., although membrane formation conditions (a pressure, temperature, carrier gas and its inflow rate, process gas and its inflow rate, reaction time, etc.) were specified, respectively.

[0047] In a further above-mentioned example, although the case where blue light emitting diode was formed using the crystal of a gallium nitrogen system compound semiconductor was

described, this invention can be widely applied, not only this but when forming semiconductor laser.

[0048]

[Effect of the Invention] As mentioned above, according to this invention, by preparing the buffer layer of two or more layers between the compound semiconductor layers as which a base and a general formula are expressed in $\text{In}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$), the compound semiconductor layer excellent in surface smoothness and crystallinity can be formed on a base, and compound semiconductor equipment excellent in repeatability can be realized.

[0049] Moreover, the compound semiconductor equipment which has the compound semiconductor layer which was excellent in surface smoothness and crystallinity much more is realizable by forming the buffer layer of two or more layers in order, after forming a nitrated case in a base front face, and forming the compound semiconductor layer as which a general formula is expressed in $\text{In}_{1-x-y}\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$) on these.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP I are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the approximate line Fig. showing a compound semiconductor manufacturing installation.

[Drawing 2] It is process drawing with which explanation of the production process of the compound semiconductor equipment by this invention is presented.

[Drawing 3] It is process drawing with which explanation of the production process of the compound semiconductor equipment by this invention is presented.

[Description of Notations]

1 [.. A susceptor, 5 / .. 6 A heater, 7 / .. A gas nozzle, 8 / .. A vacuum pump, 9 / .. An exhaust pipe, 10 / .. 11 A motor, 12 / .. A buffer layer, 13 / .. The gallium nitrogen film, 15 / .. Surface nitrated case] A reactor, 2 .. Silicon on sapphire, 3 .. A reaction chamber, 4

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]

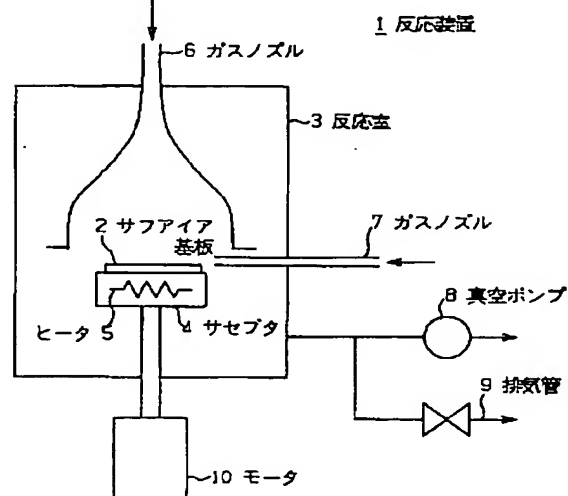


図1 化合物半導体製造装置の構成

[Drawing 2]

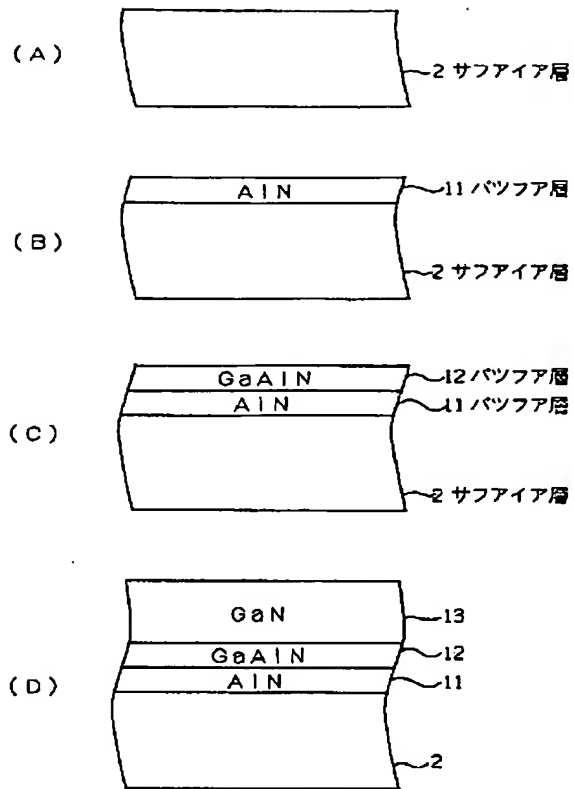


図2 バッファ層の形成手順(1)

[Drawing 3]

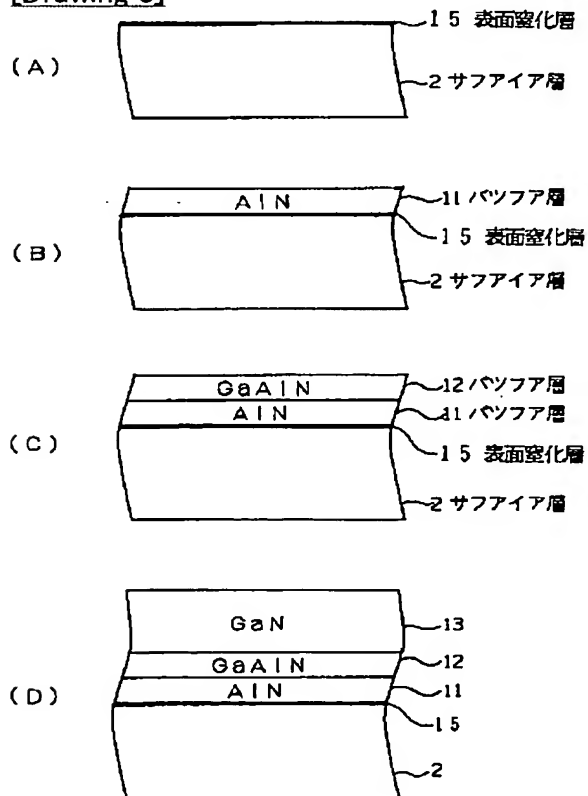


図3 バッファ層の形成手順(2)

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-235692

(43) 公開日 平成7年(1995)9月5日

(51) Int.Cl.⁶ 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所
H 0 1 L 33/00 C
C 2 3 C 16/44
H 0 1 L 21/205
21/86

H 0 1 L 21/ 86

審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平6-173602

(22) 出願日 平成6年(1994)6月30日

(31) 優先権主張番号 特願平5-349825

(32) 優先日 平5(1993)12月30日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 佐藤 淳一

東京都品川区北品川6丁目7番35号ソニー株式会社内

(74) 代理人 弁理士 田辺 恵基

(54) 【発明の名称】 化合物半導体装置及びその形成方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、従来に比して膜質の安定した窒素系化合物半導体層を有する化合物半導体装置を実現する。

【構成】 基体と最上層に形成される窒素系化合物半導体層との間に窒素系化合物半導体層でなる複数のバツファ層を設ける。これら複数のバツファ層を挟んで窒素系化合物半導体層を成長させることにより、格子間整合性を損なうことなく成長されたバツファ層の上に結晶性に優れた窒素系化合物半導体層を成長させることができる。

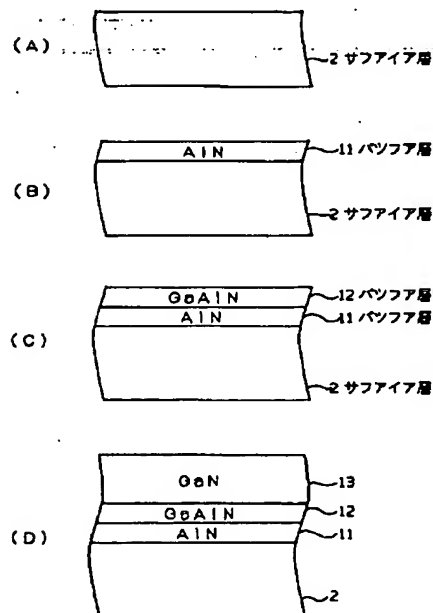


図2 バツファ層の形成手順(1)

【特許請求の範囲】

【請求項1】基体上に一般式が $In_{1-x-y}Ga_xAl_yN$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$) で表される化合物半導体層を有する化合物半導体装置において、

上記基体と上記化合物半導体層との間に複数層のバッファ層を有することを特徴とする化合物半導体装置。

【請求項2】基体上に一般式が $In_{1-x-y}Ga_xAl_yN$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$) で表される化合物半導体層を有する化合物半導体装置において、

上記基体表面に形成された窒化層と上記化合物半導体層との間に複数層のバッファ層を有することを特徴とする化合物半導体装置。

【請求項3】上記複数のバッファ層は2層であり、下層側のバッファ層は一般式が AlN で表される半導体層であり、かつ上層側のバッファ層は一般式が $Ga_xAl_{1-x}N$ で表される半導体層であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の化合物半導体装置。

【請求項4】上記基体はサファイア基板であることを特徴とする請求項1、請求項2又は請求項3に記載の化合物半導体装置。

【請求項5】基体上に一般式が $In_{1-x-y}Ga_xAl_yN$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$) で表される化合物半導体層を有する化合物半導体装置の形成方法において、上記基体表面に複数層のバッファ層を形成した後、上記化合物半導体層を形成することを特徴とする化合物半導体装置形成方法。

【請求項6】上記第1のバッファ層を上記基体表面に形成する前に、予め上記基体表面を窒化して窒化層を形成しておくことを特徴とする請求項5に記載の化合物半導体装置形成方法。

【請求項7】上記窒化層は窒素ガスを含む雰囲気中において上記基体を熱処理することにより形成されることを特徴とする請求項6に記載の化合物半導体装置形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【目次】以下の順序で本発明を説明する。

産業上の利用分野

従来の技術

発明が解決しようとする課題

課題を解決するための手段（図2）

作用

実施例（図1及び図2）

（1）第1の実施例（図1及び図2）

（2）第2の実施例

（3）第3の実施例

（4）第4の実施例（図3）

（5）他の実施例

発明の効果

【0002】

【産業上の利用分野】本発明は化合物半導体装置及びその形成方法に関し、例えばサファイア基板上にガリウム窒素系化合物半導体層を有する化合物半導体装置及びその形成方法に適用して好適なものである。

【0003】

【従来の技術】今日、ガリウム窒素系半導体を用いた青色発光デバイス（例えば $Ga_xAl_{1-x}N$ （ただし $1 \leq x \leq 0$ ）を用いた青色発光デバイス）の開発が盛んである。この種の III 族窒化物半導体は大面積でのバルク結晶が成長できないため、従来はサファイア基板上に、有機金属化合物気相成長法（以下 MOCVD（metal organic chemical vapor deposition 法という）が多く用いられている。

【0004】この方法は簡単に述べれば、反応容器内に載置された基板（例えばサファイア基板）の表面に反応ガス（有機金属化合物ガス）を導入し、約 900~1000〔℃〕に加熱された基板上に化合物半導体の結晶をエビタキシャル成長させる方法である。例えば基板上にガリウム窒素の結晶をエビタキシャル成長させる場合、反応ガスとして III 族ガスのトリメチルガリウムと V 族ガスのアンモニアガスとが用いられる。

【0005】ところでサファイア基板とこの種の III 族窒化物半導体との間には一般に 11~23〔%〕の格子不整合と $\sim 2 \times 10^{-6}$ 〔deg⁻¹〕の熱膨張係数差がある。このため不整合転位や熱歪が生じ易く、III 族窒化物半導体の結晶性や電気的光学的な性質を向上させる上で障害となっていた。

【0006】またサファイア基板とこれら III 族窒化物との間には化学的性質の違いがあるためこれら化合物半導体を基板上に直接エビタキシャル成長させると顕著な三次元成長を起し易い。このため成長層の表面を平坦化させ、結晶性を向上させるのが難しいという問題があった。これらの結果、サファイア基板上に成長させた発光素子の発光効率や素子寿命が悪いという問題があった。

【0007】この課題を解決するため、特開平2-229476号公報、特開平 5-41541号公報、及び文献（Appl. Phys. Lett. 48, p. 353, (1986)）には III 族化合物半導体の結晶成長に先立つて、サファイア基板上にアルミニウム窒素（以下 AlN と記す）をバッファ層として成長させることが開示されている。このときの成膜条件は 400~900〔℃〕の温度条件下であり、バッファ層は 10~50〔nm〕の膜厚に成長される。また特開平4-297023号公報には同じくバッファ層として $Ga_xAl_{1-x}N$ （以下、 $GaAlN$ と記す）を用いることが開示されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】ところがこれら従来の技術によつて形成された発光デバイスは結晶性が未だ十分でなく、さらなる結晶性の改善が望まれている。例えば AlN をバッファ層として用いる場合、膜厚がかなり

3

薄いためパツファ層を基板上全面に均一に形成するのが困難であるといった問題があつた。またガリウム窒素（以下GaNと記す）の融点である1100〔℃〕に比べるとパツファ層を形成するAlNの融点は1700〔℃〕と高い。このためGaNを結晶成長させるために温度を上げている間におけるパツファ層の結晶成長は十分でなく、その上に成長させたGaNの結晶性もまた同様に不十分であつた。

【0009】これに対してGaAlNをパツファ層として用いる場合、下地基板となるサファイア基板の格子定数とGaAlNの格子定数が多少異なるため比較的厚いパツファ層を形成しなければ結晶性の良好なGaNが得られないという問題があつた。その上、パツファ層を厚く形成するために工程時間が長くなるという問題があつた。

【0010】本発明は以上の点を考慮してなされたもので、パツファ層上に形成される化合物半導体の平坦性及び結晶性を従来に比して一段と向上させることができる化合物半導体装置及びこの形成方法を提案しようとするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】かかる課題を解決するため本発明においては、基体（2）上に一般式が $In_{1-x-y}Ga_xAl_yN$ （ $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq x+y \leq 1$ ）で表される化合物半導体層（13）を有する化合物半導体装置において、基体（2）と化合物半導体層（13）との間に複数層のパツファ層（11）、（12）を有するようにする。

【0012】また本発明においては、基体（2）上に一般式が $In_{1-x-y}Ga_xAl_yN$ （ $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq x+y \leq 1$ ）で表される化合物半導体層（13）を有する化合物半導体装置において、基体表面に形成された窒化層（15）と化合物半導体層（13）との間に複数層のパツファ層（11）、（12）を有するようにする。

【0013】基体（2）上に一般式が $In_{1-x-y}Ga_xAl_yN$ （ $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq x+y \leq 1$ ）で表される化合物半導体層（13）を有する化合物半導体装置の形成方法において、基体表面に複数層のパツファ層（11）、（12）を形成した後、化合物半導体層（13）を形成するようにする。

【0014】

【作用】基体（2）と一般式が $In_{1-x-y}Ga_xAl_yN$ （ $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq x+y \leq 1$ ）で表される化合物半導体層（13）との間に複数層のパツファ層（11）、（12）を設けることにより、基体（2）に対する格子間整合性を損なうことなく化合物半導体層（13）を形成することができる。これにより平坦性及び結晶性に優れた化合物半導体層（13）を基体（12）上に形成することができる。

【0015】また基体表面に窒化層（15）を形成して

4

から1層目のパツファ層（11）を形成するようにしたことにより、1層目のパツファ層（11）の平坦性及び結晶性を一段と向上させることができる。これにより2層目のパツファ層についても平坦性及び結晶性が向上し、最上層に形成される一般式が $In_{1-x-y}Ga_xAl_yN$ （ $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq x+y \leq 1$ ）で表される化合物半導体層（13）についても平坦性及び結晶性を一段と向上させることができる。

【0016】

【実施例】以下図面について、本発明の一実施例を詳述する。

【0017】（1）第1の実施例

図1において、1は全体として化合物半導体の成膜に用いられる反応装置を示している。反応装置1は次の手順によつてサファイア基板2上に化合物半導体を成長させる。まず十分に洗浄したサファイア基板2を反応室3内に設けられたサセプタ4上に載置する。

【0018】その後、反応室3内を十分排気し、内部を水素ガスH₂で置換する。この工程時における図が図2（A）である。続いて以下の条件で基板2を加熱し、基板表面に形成されている酸化膜を除去する。これは常圧、1050〔℃〕の条件下、水素ガスを1〔litre/分〕の割合で10〔分〕流すことにより行なわれる。

【0019】このとき水素ガスはガスノズル6及び7から導入される。ガスノズル6はサファイア基板2の表面全体を覆うように配置されており、基板全面にガスを導入するのに使用される。またガスノズル7は基板側方からサファイア基板2の表面にガスを導入するのに使用される。因にサファイア基板2を加熱する際にはヒータ5が用いられる。

【0020】反応室3の排気には真空ポンプ8が使用される。但しガスを流している間は真空ポンプ8を停止し、分岐した排気管9から反応ガスを排気する。またガスを流している間、サセプタ4をモータ10によつて回転させるものとする。因に回転数は5～10〔ラジアン/分〕とする。これらは他の工程の時も同じである。

【0021】この酸化膜の除去工程が終了すると、ガスの導入を停止し、基板温度を500〔℃〕まで下げる。続いてガスノズル6から水素ガス及び窒素ガスをそれぞれ10〔litre/分〕の流量で供給し、またガスノズル7からアンモニアガス及び水素ガスをそれぞれ4〔litre/分〕及び1〔litre/分〕の流量で供給する。このとき基板温度は500〔℃〕に維持する。

【0022】次に図2（B）に示すように、サファイア基板2上に1層目のパツファ層11となるアルミニウム窒素（AlN）膜を以下の条件で形成する。このときの圧力条件及び温度条件はそれぞれ常圧、500〔℃〕に設定される。またキャリアガスである水素ガス及びアンモニアガスはそれぞれ1〔litre/分〕で流入される。一方、ソースガスであるトリメチルアルミニウムガス（以

5

下、TMAガスという)は 3.0×10^{-7} [mol/分]で流入される。この処理に要する反応時間は約1 [分]間である。

【0023】ここでサファイア基板2上に形成されるバツファ層11の格子定数は下地となるサファイア基板2の格子定数とほぼ等しいため結晶性の良いバツファ層11がサファイア基板2上に形成されることになる。

【0024】このように1層目のバツファ層11が形成されると、次は図2 (C) に示すように2層目のバツファ層12となるガリウムアルミニウム窒素 (GaAlN) 膜を以下の条件で形成する。

【0025】このときの圧力条件及び温度条件もやはり常圧、500 [°C] である。またこの場合にもキャリアガスである水素ガス及びアンモニアガスはそれぞれ1 [litre/分]の割合で流入されている。一方、プロセスガスにはTMAガス及びトリメチルガリウムガス (以下、TMGaガスという) が用いられ、それぞれ 3.0×10^{-7} [mol/分]の割合で流入される。

【0026】因にこの処理に要する時間は約3 [分] である。この処理時間が経過すると、反応装置1はTMGaガスの流入のみを停止し、他のガスは流したままセブタ4の温度を1050 [°C] に引き上げる。

【0027】このとき1層目のバツファ層11上に成長される2層目のバツファ層12の格子定数は下地となる1層目のバツファ層11の格子定数とほぼ等しい。これにより1層目のバツファ層12上に結晶性の良いバツファ層12を成長することができる。

【0028】このように2層のバツファ層11及び12が順次積層されると、次は最終目的とするガリウム窒素膜 (GaN) 13の形成処理に移る。この際、圧力条件及び温度条件はそれぞれ常圧、1050 [°C] に設定される。またキャリアガスには前2工程の場合と同様、水素ガス及びアンモニアガスが用いられ、それぞれ1 [litre/分]で流入される。またソースガスとしてはTMGaガスが 5.4×10^{-5} [mol/分]で流入される。この際の反応時間は約60 [分] である。

【0029】因にこの実施例の場合、これら一連の処理工程の間中、水素ガス及び窒素ガスがガスノズル6から常時流入されており、反応ガスによつて反応室内が汚染されないようにされている。

【0030】これにより2層目のバツファ層12の表面には4 [μm]の膜厚のガリウム窒素膜13が形成されることになる。ここで表面に形成されるガリウム窒素膜13の格子定数は2層目のバツファ層12の格子定数に対してほぼ等しい。従つてその上に形成されるガリウム窒素膜13の結晶性も良い。

【0031】以上の工程によれば、サファイア基板4とガリウム窒素膜との間に2層のバツファ層11及び12を形成して格子定数がほぼ連続的に変化するようにしたことにより、サファイア基板2に直にガリウム窒素膜を

6

形成する場合に比して結晶性の良いガリウム窒素膜を成長させることができる。また格子定数が多少異なつていても1層目のバツファ層11を形成するAlN層で緩和されるため影響が少ない。

【0032】さらに1層目のバツファ層11を形成するAlN層の膜厚が多少ばらついても、1層目のバツファ層11の上に2層目のバツファ層12となるGaAlN膜が形成されているため膜厚の変動によつて結晶性が影響されるおそれも低減される。これによりこの構造を有する化合物半導体によつて発光デバイスを形成すれば、歩留まりを一段と向上させることができる。

【0033】(2) 第2の実施例

この実施例で用いる成膜条件は、前項の実施例で用いた成膜条件のうち第2のバツファ層12の成膜条件を除いて同様である。すなわち反応時間を1 [分]間に短縮することを除いて同様である。従つて圧力条件及び温度条件は常圧、500 [°C] である。またこの条件下導入されるキャリアガス、すなわち水素ガス及びアンモニアガスもそれぞれ1 [litre/分]の割合で流入される。またプロセスガスであるTMAガス及びTMGaガスもそれぞれ 3.0×10^{-7} [mol/分]の割合で流入される。

【0034】このように反応時間を幾分短縮することにより2層目のバツファ層12の膜厚は薄くなるが、2層目のバツファ層12の下層には1層目のバツファ層11があるため、バツファ層12上に成長されるガリウム窒素膜13の膜質に実用上問題はない。このように結晶性の良いガリウム窒素膜13を短時間で成膜することができる。

【0035】(3) 第3の実施例

この実施例で用いる成膜条件は、前項の実施例で用いた成膜条件のうち第2のバツファ層12の成膜条件を除いて同様である。すなわち成膜温度を800 [°C]に上げることを除いて同様である。従つて他の成膜条件は同じである。すなわちキャリアガスとして水素ガス及びアンモニアガスはそれぞれ1 [litre/分]の割合で流入される。また同時にプロセスガスとしてTMAガス及びTMGaガスがそれぞれ 3.0×10^{-7} [mol/分]にて流入される。そして反応時間は1 [分]間である。

【0036】このように比較的高温によつて2層目のバツファ層12が形成されるため、形成過程の間に1層目のバツファ層11の結晶性が向上される。このように1層目のバツファ層11の結晶性が向上することはその表面に成長される2層目のバツファ層12についても結晶性が向上されることになり、膜質の良好なガリウム窒素膜13をバツファ層11及び12の上に形成することができる。

【0037】以上の工程によれば、実用上十分な膜質のガリウム窒素膜13を比較的短時間によつて得ることができる。またバツファ層を2層とすることによりバツファ層の膜厚を薄くでき、発光デバイスの歩留まりを一段

7

と向上させることができる。

【0038】(4) 第4の実施例

前項までの実施例ではサファイア基板上に複数のバツファ層11、12を形成した後にガリウム窒化膜を形成する場合について述べたが、この項で説明する実施例ではバツファ層の形成前に予めサファイア基板表面を窒化しておくことを特徴とする。この様子を図2との対応部分に同一符号を付して示す図3を用いながら説明する。

【0039】すなわちサファイア基板2の表面から酸化膜の除去が終了した時点で、 H_2 ガスに代えて NH_3 ガスを導入する。このとき NH_3 ガスは少なくとも0.5~20 [litter/分] の割合で60分程度導入される。これによりサファイア基板2の表面が窒化され、図3(A)に示すように、表面部分に単結晶AlN層15が形成される。

【0040】このようにサファイア基板2の表面が予め窒化されているため次の工程でTMAガスが導入されて始めると同時にバツファ層11の堆積が開始される。これにより図3(B)に示す1層目に形成されるバツファ層11の平坦性は一段と向上され、また結晶性も向上される。同様にその上層に形成される2層目のバツファ層12(図3(C))の膜質も安定する。この結果、図3(D)に示すように最上層に形成されるガリウム窒素膜(GaN)13の平坦性及び結晶性もさらに向上される。

【0041】以上の工程によれば、酸化膜除去後におけるサファイア基板2の表面を窒化しておき、この状態で格子定数がほぼ連続するように2層のバツファ層11及び12を形成するようにしたことにより、最上層に形成されるガリウム窒素膜13の平坦性及び結晶性を一段と向上させることができる。これにより従来に比して一段と高効率かつ長寿命の半導体発光素子を実現することができる。

【0042】(5) 他の実施例

なお上述の実施例においては、1層目及び2層目のバツファ層11及び12の上にガリウム窒素膜13を形成する場合について述べたが、本発明はこれに限らず、一般式が $In_{1-x-y}Ga_xAl_yN$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$) で表される化合物半導体層を成長させる場合に広く適用し得る。

【0043】また上述の実施例においては、 NH_3 ガスの雰囲気中で熱処理することによりサファイア基板2の表面を窒化する場合について述べたが、本発明はこれに限らず、窒素ガスを含む雰囲気中でサファイア基板2を熱処理することによってサファイア基板2の表面を窒化する場合に広く適用し得る。

【0044】さらに上述の実施例においては、バツファ層を下層から順にアルミニウム窒素(AlN)及びガリウムアルミニウム窒素(GaAlN)によって形成する

8

場合について述べたが、他の膜をバツファ層として用いても良い。このときバツファ層の格子定数はサファイア基板2とガリウム窒素膜13の中間のものをを用いれば良い。

【0045】さらに上述の実施例においては、バツファ層を2層とする場合について述べたが、本発明はこれに限らず、3層以上に分けて形成しても良い。この場合、サファイア基板2に近い側から表面の方向に順に積層されるバツファ層の格子定数がほぼ一定の割合で変化するようにすれば良い。

【0046】さらに上述の実施例においては、バツファ層をサファイア基板2上に形成する場合について述べたが、本発明はこれに限らず、他の材質の基板上に形成しても良い。さらに上述の実施例においては、成膜条件(圧力、温度、キャリアガス及びその流入速度、プロセスガス及びその流入速度、反応時間等)をそれぞれ特定したが、本発明はこれに限らず、膜厚等に応じて適切な条件に調整すれば良い。

【0047】さらに上述の実施例においては、ガリウム窒素系化合物半導体の結晶を利用して青色発光ダイオードを形成する場合について述べたが、本発明はこれに限らず、半導体レーザを形成する場合にも広く適用し得る。

【0048】

【発明の効果】 上述のように本発明によれば、基体と一般式が $In_{1-x-y}Ga_xAl_yN$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$) で表される化合物半導体層との間に複数層のバツファ層を設けることにより平坦性及び結晶性に優れた化合物半導体層を基体上に形成することができ、再現性に優れた化合物半導体装置を実現することができる。

【0049】また基体表面に窒化層を形成してから順に複数層のバツファ層を形成し、これらの上に一般式が $In_{1-x-y}Ga_xAl_yN$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$) で表される化合物半導体層を形成することにより一段と平坦性及び結晶性に優れた化合物半導体層を有する化合物半導体装置を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】化合物半導体製造装置を示す略線図である。

【図2】本発明による化合物半導体装置の製造工程の説明に供する工程図である。

【図3】本発明による化合物半導体装置の製造工程の説明に供する工程図である。

【符号の説明】

1……反応装置、2……サファイア基板、3……反応室、4……サセプタ、5……ヒータ、6、7……ガスノズル、8……真空ポンプ、9……排気管、10……モータ、11、12……バツファ層、13……ガリウム窒素膜、15……表面窒化層。

【図1】

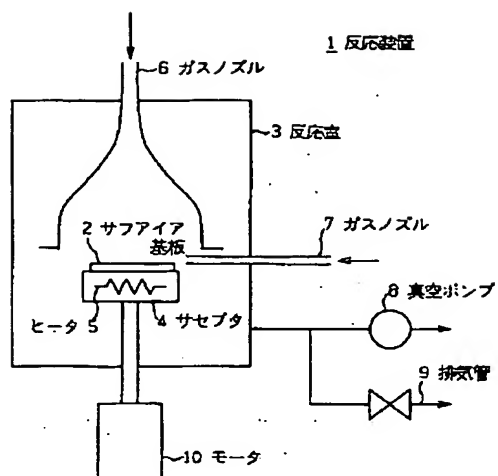


図1 化合物半導体製造装置の構成

【図2】

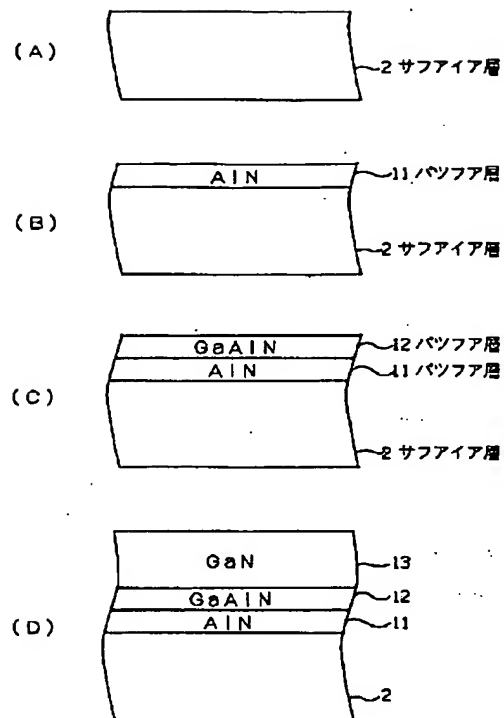


図2 バッファ層の形成手順(1)

【図3】

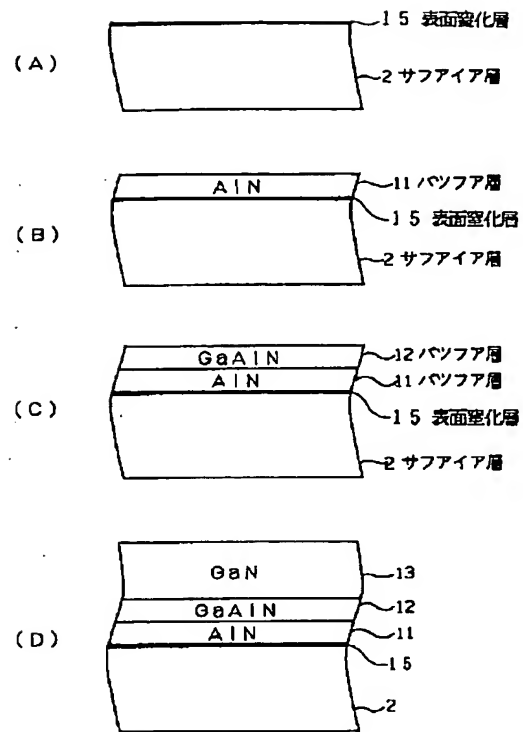


図3 バツファ層の形成手順(2)